

**Aqueous pigment d inks for ink jet printers.**

Patent Number: ☐ EP0509109, B1  
Publication date: 1992-10-21  
Inventor(s): SHEPARD MICHELE ELISE (US); SHOR ARTHUR CHARLES (US); SPINELLI HARRY JOSEPH (US);  
MA SHEAU-HWA (US); MATRICK HOWARD (US)  
Applicant(s): DU PONT (US)  
Requested Patent: ☐ JP4227668  
Application Number: EP19910106007 19910416  
Priority Number (s): US19900508145 19900411  
IPC Classification: C09D11/00  
EC Classification: C09D11/00C2B4  
Equivalents: AU7424991, CA2039206, JP2635235B2, ☐ US5085698  
Cited Documents: US4597794; JP2103274

---

**Abstract**

---

A pigmented ink for ink jet printers which comprises an aqueous carrier medium, and pigment particles dispersed in an AB or BAB block copolymer having a hydrophilic segment and a segment that links to the pigment. The A block and the B block(s) have molecular weights of at least 300. These inks give images having good print quality, water and smear resistance, lightfastness, and storage stability.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2635235号

(45) 発行日 平成9年(1997)7月30日

(24) 登録日 平成9年(1997)4月25日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 11/00	PS Z		C 09 D 11/00	PS Z
11/02	PT F		11/02	PT F

請求項の数1 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平3-103581	(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケット・ストリート1007
(22) 出願日	平成3年(1991)4月10日	(72) 発明者	シーウーフ・アマー アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317、 チャップフォード、コンステイテューションドライブ29
(65) 公開番号	特開平4-227868	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(43) 公開日	平成4年(1992)8月17日	審査官	中島 康子
(31) 優先権主張番号	5 0 8 1 4 5		
(32) 優先日	1990年4月11日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンター用の水性顔料入りインク

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料とABまたはBABブロックコポリマーとをブレミックスし次いで顔料を溶解して安定化された顔料の粒子および水性キャリア媒体からなり、上記ABまたはBABブロックコポリマーのうちの、

(a) Aセグメントが

式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$ 

(式中、XはHまたは $\text{CH}_3$ であり、Yは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_1\text{R}_2$ または $\text{CN}$ であり、 $\text{R}_1$ は1〜20個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基でありして $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は水素もしくは1〜9個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である)を有するアクリルモノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマーであり、かつAセグメントが少なくとも約300の平均分子量を有しかつ水

2

不溶性であり、そして

(b) Bセグメントが

(1) 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y}')$ 

(式中、XはHまたは $\text{CH}_3$ であり、 $\text{Y}'$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_1\text{R}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1\text{NR}_2$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ であり、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は水素もしくは1〜9個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、 $\text{R}_1$ は1〜5個の炭素原子を有するアルキルジラジカルでありして $\text{R}_1$ は1〜20個の炭素原子を有し、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含有するアルキルジラジカルである)を有するアクリルモノマー、または

(2) 式(1)のアクリルモノマーと、式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$  (式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である)を有するアクリルモノマーとのコポリマーの

10

親水性ポリマーまたはその塩であり、かつBセグメントが少なくとも約300の平均分子量を有しかつ水溶性であり、ただし、Bセグメントがブロックポリマーの約10〜90重量%を構成することを特徴とする、顔料入りインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明はインクジェットプリンター用水性顔料入りインクに関し、さらに詳しくは顔料分散剤がアクリル系ブロックポリマーである水性顔料入りインクに関する。

【0002】

【発明の背景】 インクジェット印刷はコンピュータによって発生したような電子信号に応ずる情報の記録のための非衝撃方法である。このプリンターでは電子信号はインク小滴を作り出し、これは紙のような基体に付着せられる。インクジェットプリンターは迅速な印刷速度、比較的静かな動作、図式能力および低価格により広く商業的に受け入れられてきた。

【0003】 インクジェットプリンターによって作られる印刷画像はたいいての印刷工程におけるように離散ドットから構成されている。従来の染料をベースとしたインクは多くの用途に対して満足すべきものであるとはいえず、色素が紙の繊維中を吸い上げ作用で昇るのとき端を生じて高品質の画像を記録するのには適していない。従って特殊紙が使用されない限り画像のドットは高分解能画像を生じるに必要な鮮明な境界を有していない。また、色素の水溶性によって印刷操作後、色素がにじみ出す傾向がある。

【0004】 染料をベースとするインクの限界は高品質の多色画像を記録することが所望される時に特に明白となる。色素の選択は容易に利用可能な色素の多くが耐染色性（すなわち、色素が紫外線の照射で薄れていく傾向がある）を欠くかまたは所望の彩度を生ずるに十分な溶解度を有していないので制限される。その上、印刷した画像のドットが吸い上げられるかまたはにじむという傾向は、高画質の印刷が各印刷色の小さく、鮮明な輪郭を示す点の形成に依存するものであるために頭を悩ます問題である。染料をベースとするインクに関連した問題のいくつかはコートド紙のような特殊な基体を使用することによってある程度克服したりまたは軽減できることではあるが、なおインクジェット印刷用の改良されたインクが求められるところである。

【0005】 水性顔料分散体は当該技術分野でよく知られており、塗膜、例えば塗料を種々の基体に適用するのに商業的に使用されてきた。顔料分散体は一般に非イオンのまたはイオンの技法のいずれかによって安定化される。非イオンの技法を使用する時にはこの顔料粒子は水溶性で親水性部分を有し、それが水中に伸展し、エントロピー的または立体的安定性を付与するポリマー

によって安定化される。この目的に有用な代表的なポリマーにはポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、エチレンオキシド変性フェノールおよびエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリマーが挙げられる。非イオンの技法はpH変化またはイオン性汚染に対して敏感ではないが、最終製品が水に敏感であるといふ多くの応用における主な不利益を有している。従って、インクの用途または同様のものに使用されるならば顔料は水分にさらされるとにじみが出る傾向となる。

【0006】 イオンの技法では、顔料粒子はイオンを含有するモノマーのポリマー、例えば中和したアクリル酸、マレイン酸またはビニルスルホン酸のポリマーによって安定化される。ポリマーは、電荷二重層メカニズムを通して安定性を付与しており、それによってイオンの反跳が粒子の凝集を阻止する。中和する成分は適用後蒸発する傾向にあるので、ポリマーは次いで水溶性を下し最終製品は水に感受性がない。

【0007】 キヤノン社へのU. S. 特許4, 597, 794は顔料がイオンの親水性および顔料表面に付着する芳香族疎水性セグメントを有するポリマー中に含まれるインクジェットプリンター用水性インク分散体を提案している。そこで提案されたランダムポリマー分散媒は分散顔料に対して改良された安定性を与えるものであるが、商業用インクジェットプリンターの増大するニーズに合致すべく更なる改良が望まれている。

【0008】

【発明の要約】 本発明は、インクジェットプリンターの増大する要求に合致すべく特に適合した水性の顔料入りインクを提供するものであり、このインクは水性のキャリア媒体（aqueous carrier medium）およびABまたはBABブロックポリマーによって安定化された顔料粒子からなることを特徴とするものである。ここでこのブロックポリマーを以下に（a） Aセグメントは式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー（式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $\text{R}_3$ または $\text{CN}$ であり、ここで $\text{R}_1$ は炭素原子1〜20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そして $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は水素または炭素原子1〜9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である）であり、該Aセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

（b） Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって：  
（1） 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y}^1)$ を有するアクリル系モノマー（式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、 $\text{Y}^1$ は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_4$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$ 、 $\text{NR}_6$ 、 $\text{R}_7$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_8$ であり、ここで $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は水素または炭素原子の1〜9個を有するアル

キル、アリールまたはアルキルアリール基である）であり、該Bセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しそして水に不溶であり；そして

5

キル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R<sub>4</sub>は炭素原子の1〜5個を有するアルキルジラジカルであり、R<sub>5</sub>は炭素原子の1〜2個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシ基またはエーテル基を含むものである)からのものであるか;または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式CH<sub>2</sub>=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり;

該Bセグメントは少なくとも約300の平均分子量を有し、水に可溶であるものとする。

【0009】好ましいAセグメントは、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーとコポリマーである。メタクリル酸またはジアルキルアミノエチルメタクリレート(ここでアルキルはメチルからブチルである)のポリマーまたはコポリマーはBセグメントとして好ましい。Bブロックは全ポリマーの10〜90重量%、好ましくは25〜65重量%からなるであろう。原料インクは一般に、1〜10重量%の原料を含有しているが選択された染料、ブロックポリマーおよびインクジェットプリンター次第でより多量の、例えば30重量%を含有することができる。

【0010】このインクは非常に安定であり、低い粘度を有し、優れた印刷性、長いクラッシュ(外皮形成)時間を有し、そして乾燥後の耐にじみ性を提供する。これらは種々のインクジェットプリンターと共に使用され、特に熱インクジェットプリンターでの使用に特に適合している。

【0011】

【発明の詳細】本発明は、一般にインクジェットプリンターおよび特に熱インクジェットプリンターにおける使用に特に適した組み合わせの特性を有するインクを提供する。インクは貯蔵に印刷に長期にわたって安定であるポリマーによって安定化された原料粒子の水性分散体である。インクは特殊なインクジェットプリンターの要求条件に適合しており、約合った光安定性、耐にじみ性、粘度、表面張力、高光学濃度および耐外皮形成性を提供する。

【0012】得られた印刷画像は高度の品質であり、個々のドットは鮮明な端を有してまろく、ほとんど表面にじみ、けば立ち、滲み出し(strike through)がないのである。

【0013】【アクリル系ブロックコポリマー】

このポリマーは、AまたはBブロックコポリマーであって、ここでAブロックは親水性で染料を結びつけるのに役立つ、Bブロックは親水性で水性媒体に染料を分散するのに役立つものである。特定の用途のためにポリマーの選択は選ばれた染料と水性媒体の如何によって決めら

6

れる。一般にポリマーはAまたはBブロックコポリマーであり、ここで

(a) Aセグメントは式CH<sub>2</sub>=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマーの疎水性モノポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素またはCH<sub>3</sub>であり、そしてYはC(O)OR<sub>1</sub>、C(O)NR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>またはCNであり、ここでR<sub>1</sub>は炭素原子1〜20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そしてR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素または炭素原子1〜9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、該Aセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に不溶であるものとし;そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって;

(1) 式CH<sub>2</sub>=C(X)(Y')を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素またはCH<sub>3</sub>であり、Y'はC(O)OH、C(O)NR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、C(O)OR<sub>4</sub>、NR<sub>5</sub>、またはC(O)OR<sub>6</sub>であり、ここでR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素または炭素原子の1〜9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R<sub>6</sub>は炭素原子の1〜5個を有するアルキルジラジカルであり、R<sub>7</sub>は炭素原子の1〜20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシ基またはエーテル基を含むものである)からのものであるか;または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式CH<sub>2</sub>=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり;

該Bセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に可溶であるものとする。

【0014】単数または複数のBブロックは一般に重量で全ブロックポリマーの10〜90重量%、好ましくは25〜65重量%を構成している。

【0015】Aブロックは上記した式を有する少なくとも1つのアクリル系モノマーから製造されたポリマーまたはコポリマーである。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>基は場合によりヒドロキシ、エーテル、OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、基および同様の置換基を含有してもよい。選択することのできる代表的なモノマーには、次のモノマーを包含するがこれに限定されるものではない:メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート(EMA)、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート(BM AまたはNBMA)、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート(LMA)、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシロ

50

キシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート (GMA)、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリレートのモノマーである。好ましいAブロックはメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから製造されたホモポリマーおよびコポリマーまたはメチルメタクリレートとブチルメタクリレートのコポリマーである。

【0016】またAブロックは親水性モノマー、例えば  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y}')$  のようなモノマーを包含してもよい。〔式中、Xは水素またはメチルであり、Y'はC(O)OH、C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、C(O)OR<sub>4</sub>NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>、C(OR<sub>7</sub>)またはそれらの塩であり、ここでR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素またはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、アリールまたはアルキルアリールであり、R<sub>4</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルジラジカルであり、R<sub>5</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキルジラジカルでありこれは溶解度にいくらかの変化を与えるようにヒドロキシルまたはエーテル基を含有することができる。しかしながら、Aブロックを完全に水溶性にするのに十分な親水性モノマーまたはその塩はAブロック中に存在してはならない。

【0017】Bブロックは上記の式を有する少なくとも1個のアクリル系モノマーから製造したポリマーである。代表的モノマーとしてはメタアクリル酸(MAA)、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、1-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチルアクリルアミドが挙げられる。メタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのホモポリマーまた

はコポリマーが好ましい。

【0018】酸を含有するポリマーは直接製造されるかまたは重合後除去されるブロック基を有するブロックされたモノマーから製造される。ブロック基の除去後、アクリル酸またはメタクリル酸を生ずるブロックされたモノマーの例としては、トリメチルシリルメタクリレート(TMS-MAA)、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-エトラヒドロビニルアクリレートおよび2-エトラヒドロビニルメタクリレートが挙げられる。

【0019】Bブロックは他のモノマー、例えばAブロックに使用されたようなモノマーと酸またはアミノ基を含有するモノマーのコポリマーであることができる。酸またはアミノモノマーはBブロック組成の10~100%の範囲で、好ましくは20~60%の範囲で使用することができる。一般にBブロック(s)は重量で全ブロックポリマーの10~90重量%、好ましくは25~65重量%を構成する。

【0020】本発明を実施するのに選択されるブロックポリマーは、数平均分子量20,000以下、好ましくは15,000以下、そして典型的には1,000~3,000の範囲の分子量を有している。好ましいブロックコポリマーは各AおよびBブロックに対して数平均分子量500~1,500の範囲の分子量を有している。

【0021】選択されうる代表的AおよびBABブロックポリマーは次のものを含み、ここで挙げられた数値は各モノマーの重合の程度を示す。2本斜線はブロック間の分離を示し、1本斜線はランダムコポリマーを示している。例えば、 $\text{MMA}/\text{MMA}/\text{MAA}$  10/5/7、5は10モノマー単位の長さの分子量1000であるMMAのAブロックと、MMAの5モノマー単位とMAAの7、5単位を有するMMAとMAAとのコポリマーであるその分子量が1145のBブロックとを有するABブロックポリマーである。

【0022】

〔表1〕

ABブロックポリマー	分子量
EHMA//EHMA/MAA	
3//3/5	1618
5//2.5/2.5	1700
5//5/10	2840
20//10/10	6800
15//11/22	7040
EHMA//LMA/MAA	
10//10/12	5552
EHMA//MMA//EHMA/MAA	
15//5/5/12	4502
EHMA//MMA/MAA	
5//5/10	2350
5//10/10	2850
EHMA//MAA	
15//5	3400
BMA//BMA/MAA	
5//2.5/2.5	1280
10//5/10	3000
20//10/20	6000
15//7.5/3	3450
5//5/10	2300
5//10/5	2560
BMA//MMA/MAA	
15//15/5	4060
15//7.5/3	3140
10//5/10	2780
MMA//MMA/MAA	
10//5/10	2360
10//5/5	1930
10//5/7.5	2150
20//5/7.5	3150
15//7.5/3	2770

11

12

ABブロックポリマー	分子量
MMA//EHMA/MAA	
5//5/10	2350
10//5/10	2850
BMA//MMA//BMA/MAA	
5//5//5/10	2780
BMA//HEMA/MAA	
15//7.5/3	3360
7.5//7.5/3	2300
15//7.5/7.5	3750
BMA//BMA/DMAEMA	
10//5/10	3700
BMA//BMA/DMAEMA/MAA	
10//5/5/5	2635
BABブロックポリマー	
BMA//MAA//BMA//BMA/MAA	
5/10//10//5/10	4560
MMA//MAA//MMA//MMA/MAA	
5/7.5//10//5/7.5	3290

【0024】好ましいブロックポリマーは、メチルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸(10//5/7.5)、2-エチルヘキシルメタクリレート//2-エチルヘキシルメタクリレート/メタクリル酸(5//5/10)、n-ブチルメタクリレート//n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸(10//5/10)、エチルヘキシルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸(5//10/10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸(5//10/10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸(15//7.5/3)、メチルメタクリレート//エチルヘキシルメタクリレート/メタクリル酸(5//5/10)およびブチルメタクリレート//ブチルメタクリレート/ジメチルアミノエチルメタクリレート(10//5/10)ポリマーである。

【0025】Bブロックを水性媒体に可溶性にするためにBブロック中に含有される酸またはアミノ基のいずれかの塩を調製することが必要である。酸のモノマーの塩は有機塩基、例えばモノ、ジ、トリメチルアミン、モル

ホリン、n-メチルモルホリン；アルコールアミン例えばジメチルエタノールアミン(DMEA)、メチルジエタノールアミン、モノ、ジおよびトリエタノールアミン；ピリジン；アンモニウムオキシド；テトラアルキルアンモニウム塩例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド；アルカリ金属例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム等から選ばれる対応成分で調製することができ、好ましい中和剤には、ジメチルエタノールアミンおよびナトリウムとカリウムのヒドロキシド、特に感熱ジェットプリンターで使用されてインクとして好ましいとされたカリウムヒドロキシドが挙げられる。アミノモノマーの塩は、有機酸、例えば酢酸、辛酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ハロゲン例えば塩化物、亜化物および臭化物、そして無機酸、例えば硫酸、硝酸等から選ばれる対応成分で調製することができる。また、アミノ基をテトラアルキルアンモニウム塩に変えることも可能である。酢酸および辛酸は好ましい中和剤である。酸およびアミノ基両方を含有するポリマーである両性ポリマーはそのままで使用するのがよいのかまたは酸または塩の添加のいずれかで中和することもできる。

13

【0026】AおよびBABポリマーは段階的重合法、例えばウエブスターのU. S. 特許4, 508, 880に記載されているようなアニオンまたはグループ移動重合法によって有利に製造することができ、そしてこの特許の開示を参照によって本明細書に組込むものとする。このように製造されたポリマーは的確に制御された分子量、ブロックサイズおよび大変狭い分子量分布を有している。このポリマーは典型的に2以下の分散度、一般に1.0~1.4の範囲内の分散度を有している。分散度はポリマーの重量平均分子量をその数平均分子量で割ったものである。数平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定することができる。また、AまたはBABブロックポリマーはフリーラジカル重合により生成させることができ、そこで開始単位は2つの異なる温度で重合を開始する2つの異なる部分から構成されている。しかしながら、この方法はブロックポリマーにホモポリマーと結合生成物との混入を引き起こすかもしれない。

【0027】また、ABブロックポリマーは慣用のアニオン重合技術を用いて製造することができ、ここではポリマーの第1ブロックが形成され、この第1ブロックが完成すると第2のモノマーの流れが開始されて次のポリマーのブロックを生成する。副反応を最小にし、所望の分子量のブロックを生成するように低い反応温度(例えば、0~70℃)がこの場合維持される。

【0028】これらの技術の多く、特にグループ移動重合法では、開始剤は非官能性のものであってもよく、酸グループ(そのままかまたはブロックされた形で使用された)を含有していてもまたはアミノグループを含有していてもよい。まず初めに疎水性のAブロックまたは親水性のBブロックのいずれかが生成される。また、

14

BABブロックポリマーはまずBブロックの1つを重合させ、次いで疎水性のAブロックを重合させ、次いで第2のBブロックを重合させるアニオン重合またはグループ移動重合技術によっても製造できる。

【0029】(顔料)

広くさまざまな有機系および無機系の顔料が、単独または組合せてインクを作るのに選択される。ここで使用される“顔料”という用語は不溶性の着色剤を意味する。

顔料粒子はインクジェットプリンター装置、特に通常10 0~50ミクロンの範囲にある直径を有する射出ノズルにおいてインクの自由流動を許容するのに充分に小さいものである。また、粒子のサイズは顔料の分散安定性に影響を有しており、これはインクの寿命の全体を通して重要である。微小粒子のブラウン運動は粒子の凝集を防ぐのを助けるであろう。また、最大の色の濃さと光沢のために小さい粒子を使用するのが望ましい。有用な粒子サイズの範囲は約0.005ミクロン~15ミクロンである。好ましくは、粒子サイズは0.005~5ミクロンの範囲に、好ましくは0.005~1ミクロンの範囲にあるべきである。

【0030】選択された顔料は乾いたかまたは湿った形態で使用してよい。例えば、顔料は通常水性媒体中で製造され、生成した顔料は水で湿ったプレスケーキとして得られる。プレスケーキの形態では、乾燥形態における程度まで凝集しない。従って、水で湿ったプレスケーキの形態では乾燥顔料のようなインクを調製する工程で解凝集の操作など必要としない。有利に選択しうる代表的で商業的な乾燥顔料は次に示す通りである。

【0031】

【表3】

30



原料商品名	製造業者	カラーインデックス 原料
パーマネントイエロー DHG	ヘキスト	イエロー 12
パーマネントイエロー GR	ヘキスト	イエロー 13
パーマネントイエロー G	ヘキスト	イエロー 14
パーマネントイエロー HCG-71	ヘキスト	イエロー 16
パーマネントイエロー GG	ヘキスト	イエロー 17
ハンザイエロー BA	ヘキスト	イエロー 73
ハンザブリリアントイエロー 5GX-02	ヘキスト	イエロー 74
ダラマル <sup>®</sup> イエロー YT-858-D	ホイバツハ	イエロー 74
ハンザイエロー X	ヘキスト	イエロー 75
ノボバーム <sup>®</sup> イエロー HX	ヘキスト	イエロー 83
クロモフタール <sup>®</sup> イエロー 3G	チバーガイギー	イエロー 93
クロモフタール <sup>®</sup> イエロー GR	チバーガイギー	イエロー 95
ノボバーム <sup>®</sup> イエロー GR	ヘキスト	イエロー 97
ハンザブリリアントイエロー 10GX	ヘキスト	イエロー 98
パーマネントイエロー C3R-01	ヘキスト	イエロー 114
クロモフタール <sup>®</sup> イエロー 8G	チバーガイギー	イエロー 128
イルガジン <sup>®</sup> イエロー 5GT	チバーガイギー	イエロー 129
ホスタバーム <sup>®</sup> イエロー H4G	ヘキスト	イエロー 151
ホスタバーム <sup>®</sup> イエロー H3G	ヘキスト	イエロー 154
L74 1357 イエロー	サンケミカル	
L75 1331 イエロー	サンケミカル	
L75 2377 イエロー	サンケミカル	
ホスタバーム <sup>®</sup> オレンジ GR	ヘキスト	オレンジ 43
バリオゲン <sup>®</sup> オレンジ	BASF	オレンジ 51
イルガリット <sup>®</sup> ルービン 4BL	チバーガイギー	レッド 57 : 1
クインド <sup>®</sup> マジェンタ	モベイ	レッド 122
インドファースト <sup>®</sup> ブリリアント スカーレット	モベイ	レッド 123
ホスタバーム <sup>®</sup> スカーレット G0	ヘキスト	レッド 168
パーマネントルービン F6B	ヘキスト	レッド 184
モナストラル <sup>®</sup> マジェンタ	チバーガイギー	レッド 202
モナストラル <sup>®</sup> スカーレット	チバーガイギー	レッド 207
ヘリオゲン <sup>®</sup> ブルー L 6901F	BASF	ブルー 15 : 2

顔料商品名	製造業者	カラーインデックス 顔料
ヘリオゲン <sup>®</sup> ブルー NBD 7010	BASF	
ヘリオゲン <sup>®</sup> ブルー K 7090	BASF	ブルー 15:3
ヘリオゲン <sup>®</sup> ブルー L 7101F	BASF	ブルー 15:4
パリオゲン <sup>®</sup> ブルー L 6470	BASF	ブルー 60
ホイコフタル <sup>®</sup> ブルー G、XBT-583D	ホイバツハ	ブルー 15:3
ヘリオゲン <sup>®</sup> グリーン K 8683	BASF	グリーン 7
ヘリオゲン <sup>®</sup> グリーン L 9140	BASF	グリーン 36
モナストラール <sup>®</sup> バイオレット R	チバーガイギー	バイオレット 19
モナストラール <sup>®</sup> レッド B	チバーガイギー	バイオレット 19
クインド <sup>®</sup> レッド R6700	モベイ	
クインド <sup>®</sup> レッド R5713	モベイ	
インドファースト <sup>®</sup> バイオレット	モベイ	バイオレット 23
モナストラール <sup>®</sup> バイオレット マローン B	チバーガイギー	バイオレット 42
レイエベン <sup>®</sup> 1170	コル、ケミカル	ブラック 7
スペシャルブラック 4A	デグサ	ブラック 7
スターリング <sup>®</sup> NS ブラック	カボット	ブラック 7
スターリング <sup>®</sup> NSX 76	カボット	ブラック 7
チブユア <sup>®</sup> R-101	デュボン	***
モグル L	カボット	ブラック 7
B K 8200	パウルウーリッヒ	ブラック 7

\*\*\* 注：チブユア<sup>®</sup> に対するカラーインデックス顔料表示なし

【0033】水で溼ったプレスケーキの形態で使用する  
ことのできる代表的な商業的な顔料には、ホーコフタ  
ル<sup>®</sup> ブルーBF-585-P、トルイジンレッドY  
(C. I. ビグメントレッド3)、クインド<sup>®</sup> マジェン  
タ(ビグメントレッド122)、マジェンタRV-68  
31プレスケーキ(モベイクミカル社、ハーモンデビジ  
ョン、ハレドン、NJ)、サンファースト<sup>®</sup> マジェン  
タ122(サンケミカルコープ社、シンシナチ、OH)、  
インド<sup>®</sup> ブリリアントスカーレット(ビグメントレッド  
123、C. I. No. 71145)、トルイジンレ  
ッドB(C. I. ビグメントレッド3)、ウォッチュン  
グ<sup>®</sup> レッドB(C. I. ビグメントレッド48)、パーマ  
ネントルービンF6B13-1731(ビグメントレ  
ッド184)、ハンザ<sup>®</sup> イエロー(ビグメントイエロー9  
8)、ダラマル<sup>®</sup> イエローYT-839-P(ビグメ  
ントイエロー74、C. I. No. 11741)、サン  
ブライト<sup>®</sup> イエロー17(サンケミカルコープ社、シン  
シナチ、OH)、トルイジンイエローG(C. I. ビグ

メントイエロー1)、ビグメントスカーレット(C.

I. ビグメントレッド60)、オーリックブラウン  
(C. I. ビグメントブラウン6)、等がある。ブラッ  
ク顔料、例えばカーボンブラックは一般に水性プレス  
ケーキの形で利用されない。

【0034】また、金属または金属酸化物の細かい粒子  
は本発明を実施するのに使用することができる。例え  
ば、金属および金属酸化物は磁気インクジェット(40)の製造  
に適している。また、微細な粒子サイズの酸化物、例え  
ばシリカ、アルミナ、チタニア等が選択される。さら  
に、微細な金属粒子、例えば銅、鉄、銅、アルミニウム  
および合金が適切な用途のために選択することができ  
る。

【0035】【水性分散媒】

水性キャリア媒体は水または水と少なくとも1個の水溶  
性有機溶媒との混合物である。適当な混合物の選択は特  
定の作用、例えば所望の表面張力および粘度、選択した  
顔料、インクジェット顔料インクの乾燥時間およびイン

クが印刷される紙のタイプの要求条件に依存する。選ばれる水溶性有機溶媒の代表例としては、(1)アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、第三ブチルアルコール、イソ-ブチルアルコール、フルフルアルコールおよびテトラヒドロフルフルアルコール、

(2) ケトンまたはケトアルコール、例えばアセトン、メチルエチルケトンおよびジアセトンアルコール、

(3) エーテル、例えばテトラヒドロフランおよびジオキサン、(4) エステル、例えばエチルアセテート、エチルラクトート、エチルカーボネートおよびプロピル

カーボネート、(5) 多価アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ

コール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-

メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオールおよびテトラジグリコール、(6) アルキ

レングリコールから誘導された低級アルキルモノ-またはジ-エーテル、例えばエチレングリコールモノ-メチ

ル(または-エチル)エーテル、ジエチレングリコールモノ-メチル(または-エチル)エーテル、プロピレングリ

コールモノ-メチル(または-エチル)エーテル、トリエチレングリコールモノ-メチル(または-エチ

ル)エーテルおよびジエチレングリコールジ-メチル(または-エチル)エーテル、(7) 窒素を含有する環

式化合物、例えばピロリジン、N-メチル-2-ピロリジンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン、および(8) 硫黄含有化合物、例えばジメチルスルホキ

シドおよびテトラメチルスルホンが挙げられる。

【0036】水と多価アルコール、例えばジエチレングリコールとの混合物が水性キャリア媒体として好まし

い。水とジエチレングリコールの混合物の場合には、水性キャリア媒体として通常約30%水/70%ジエチ

レングリコール〜約95%水/5%ジエチレングリコールを含有している。好ましい比はほぼ60%水/40%ジ

エチレングリコールから約95%水/5%ジエチレングリコールである。パーセントは水性キャリア媒体の全重

量に基づいたものである。

【0037】(インク製造) インクは、選択された顔料はアクリル系ブロックポリマーを水、水溶性溶媒または水性キャリア媒体中でブレ

ミックスし、ついで顔料を解聚(デフロキュレート)して製造される。場合により分散剤を存在させることができる。アニオン性/非イオン性界面活性剤、例えばダニ

エルのDisperse-Ayd W-22とW-28および/または重合系顔料分散剤、例えばロームアンド

ハース社により製造されたT amol SNおよびサートマ社により製造されたSMA1000樹脂がこの目的

のために使用することができる。解聚(すなわち、分

散)工程は水平型ミニミル、ボールミル、アトリッター中で、または少なくとも10000psiの液体圧で混合物を液体ジェット相互作用チャンバー内の多数のノズルを通過させて水性分散媒中に顔料粒子の均一分散液を生成させて実施される。

【0038】一般に顔料入りインクのジェットインクは濃縮した形態で製造し、続いて適当な濃度で希釈しインクジェット印刷システムに使用するのが望ましい。この方法は設備からの顔料入りインクのより大量の製造を可能にする。もし顔料分散液が溶媒中で調製されるならば、水でまたは、場合により他の溶媒で適切な濃度に希

釈する。もし水中で調製されるならば、追加する水または水溶性溶媒で希釈して所望の濃度の顔料分散液をつくる。希釈することによって特定の用途のための所望の粘度、着色、色調、飽和密度(濃度)および印刷被覆面積に合わせる。

【0039】有機顔料の場合に、インクは多くの熱インクジェット印刷用途として全インク組成物の重量ではほぼ30重量%までの顔料を含有するが、一般にはほぼ

0.1〜10重量%、好ましくはほぼ0.1〜5重量%である。もし無機顔料が選択されるならば、インクは有機顔料を使用する対応したインクよりもより多い重量%の顔料を含有する傾向にあり、ある場合にはほぼ7.5重量%のよりな多量でありうるが、これは一般に無機顔

料が有機顔料より大きい比重を有するからである。アクリル系ブロックポリマーは全インク組成物の重量でおよそ0.1〜2.0重量%の範囲で、好ましくはほぼ0.1〜5重量%の範囲で存在する。もしポリマーの量があ

まりに多くなるとインクの色濃度は許容できない程度低くなり、所望のインク粘度を維持するのが困難となるであ

らう。もしアクリル系ブロックポリマー量が不十分なら存在しているとするとき、顔料粒子の分散液安定性が悪く

なるように作用する。水性キャリア媒体の量には、有機顔料が選ばれる時インク的全重量に基づいては70〜99.8重量%、好ましくはほぼ90〜99.8重量%の範囲

であり、無機顔料が選ばれる時はほぼ25〜99.8重量%、好ましくはほぼ70〜99.8重量%の範囲内にある。他の添加剤、例えば殺生物剤、保湿剤、キレート

剤および粘度調節剤を慣用的な目的のためにインクに加えてもよい。添加剤の選択または添加剤の組み合わせは選択した添加剤の界面の挙動に支配される。場合によ

っては、他のアクリル系および非アクリル系ポリマーを加えて特性、例えば耐水性および耐しじみ性を改良することができ

る。これらは溶媒をベースとする乳濁液または水溶性ポリマーでありうる。

【0040】ジェット速度、水滴の分離長さ、水滴のサイズおよび流れの安定性は大いにインクの表面張力および粘度によって影響される。インクジェット印刷システムを用いる用途に適した顔料入りインクのジェットイン

クは、約20dyne/cm〜約70dyne/cm、

21

さらに好ましくは30 dyne/cm〜約70 dyne/cmの範囲にある表面張力を有すべきである。許容しうる粘度は20 cPよりは大きくなく、そして好ましくは約1.0〜約10.0 cPの範囲のものである。インクは広範囲の射出条件、すなわち駆動電圧および熱インクジェット印刷装置についてのパルス幅と、ドロップオンデマンド型の装置かまたは連続式の装置のいずれかのための圧電要素の駆動振動数およびノズルの形状並びにサイズに適合する物理的特性を有する。このインクは長期間の優秀な貯蔵安定性を有し、そしてインクジェット装置をつまらせない。画像記録材料、例えば紙、織物、フィルムなどへのインクの固定化は速やかで確実に行われ、その縁部分での印刷ドットはなめらかで、インクの拉がりが僅かである。印刷したインク画像は鮮明な色調、高密度、優れた耐水性、耐光性を有している。さらにインクはそれが接触しているインクジェット印刷装置の部品を腐食せず、本質的に無毒であり、無毒性で不燃性である。本発明を実施例により更に説明するが、限定されるものではない。

【0041】

【実施例】ブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。

【製法1】

EHMA//EHMA/MAA、5//5/10酸開始剤、酸ブロック第1ポリマーは次の手順を用いて製造された。1リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。800gのテトラヒドロフラン（THF）および10gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm 30  
-クロロベンゾエート1.0モル溶液700mlを加え\*

22

\*られた。開始剤の1.1-ビス（トリメチルシリロキシ）-2-メチルプロペン73.0g（0.315モル）が注入された。第1のフィード（フィードI）（アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液700ml）をスタートさせ、150分わたって加えられた。第2のフィード（フィードII）【2-エチルヘキシルメタクリレート312.4g（1.58モル）とトリメチルシリルメタクリレート500.0g（3.18モル）】を0分でスタートさせ、50分わたって加えられた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後80分経って、第3のフィード（フィードIII）【2-エチルヘキシルメタクリレート312.0g（1.58モル）】をスタートさせ、30分かつて加えられた。【0042】180分経って、メタノール200gと水250gが上記溶液に加えられた。120分還流された。ついで溶媒の1470gとヘキサメチルジシロキサンをストリップして取出しながら一方でi-プロパノールの870gを加えた。これによりEHMA//EHMA/MAA、5//5/10ポリマーが55%固体で製造された。

【0043】上述のブロックポリマーは次の手順を用いて中和された。

手順A：N、N-ジメチルエタノールアミン

上記のように製造したEHMA//EHMA/MAAブロックポリマーは、このブロックポリマー溶液にアミンを加え、均一な溶液が得られるまで通常2〜3時間攪拌して中和（100%）された。中和後、脱イオン水ではば25%固体に戻された。

【0044】

【表5】

成 分	量 (グラム)
ブロックポリマー	102.5
N,N-ジメチルエタノールアミン	18.7
脱イオン水	102.5
合 計	223.7
固体重量% 25	
pH 8.4	

【0045】手順B：水酸化カリウム

上記のように製造したEHMA//EHMA/MAAブロックポリマーは、このブロックポリマー溶液に15%水酸化カリウム水溶液を加え、均一溶液が得られるま

で攪拌して中和（100%）された。中和後、脱イオン水ではば25%固体に戻された。

【表6】

成 分	量 (グラム)
ブロックポリマー	102.5
水酸化カリウム (15%脱イオン水溶液)	78.6
脱イオン水	42.6
合 計	223.7
固体重量% 25	
pH 8.0	

## 【0046】〔製法2〕

MMA//MMA/MAA、10//5/5、7のブロックポリマー、分子量2150は次の手順を用いて製造された。3リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口および添加漏斗を備えつけた。845gのテトラヒドロフラン（THF）および2.4gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液（0.9ml）が加えられた。開始剤の1.1-ビス（トリメチルシリロキシ）-2-メチルプロペン75.6g（0.328モル）が注入された。第1のフィード（フィードI）（アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液0.9ml）をスタートさせ、150分にわたって加えられた。第2のフィード（フィードII）〔メチルメタクリレート164g（1.64モル）とトリメチルシリルメタクリレート387g（2.45モル）〕を0分でスタートさせ、30分にわたって加えられた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後55分経って、第3のフィード（フィードIII）〔メチルメタクリレート326.7g（3.27モル）〕をスタートさせ、30分にわたって加えられた。

【0047】400分経って、乾燥メタノールの155gが上記溶液に加えられ、蒸留が始められた。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質320gがフラスコから除かれた。除去されるべきメトキシトリメチルシラン（沸点=54℃）の理論量は280.0gである。蒸留は第2段階の間に続けられ、沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階の間にi-プロパノールを全量で904g加えられた。合計で溶媒の1161gが除去された。ブロックポリマーは、上記の如くN、N-ジメチルエタノールアミン（手順A）および水酸化カリウム（手順B）を用いて中和された。

## 【0048】〔製法3〕

NBMA//NBMA/MAA（10//5/10のブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。1リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつ

口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。350gのテトラヒドロフラン（THF）および1.0gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液300mlが加えられた。開始剤の1.1-ビス（トリメチルシリロキシ）-2-メチルプロペン20.0g（0.086モル）が注入された。第1のフィード（フィードI）〔アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液300ml〕をスタートさせ、150分にわたって加えられた。第2のフィード（フィードII）〔n-ブチルメタクリレート61.1g（0.43モル）とトリメチルシリルメタクリレート136g（0.86モル）〕を0分でスタートさせ、20分にわたって加えられた。フィードIIが終了（モノマーの99%以上が反応した）した後200分経って、第3のフィード（フィードIII）〔n-ブチルメタクリレート121.8g（0.86モル）〕をスタートさせ、30分にわたって加えられた。

【0049】400分経って、乾燥メタノール55gが上記溶液に加えられ、蒸留を開始した。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質112gがフラスコから除去された。除去されるべきメトキシトリメチルシラン（沸点=54℃）の理論量は98gである。蒸留は第2段階の間に続けられ、沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階の間にi-プロパノールが全量で420g加えられた。全量で508gの溶媒が除去された。ブロックポリマーは、上記の如くN、N-ジメチルエタノールアミン（手順A）および水酸化カリウム（手順B）を用いて中和された。

## 【0050】〔製法4〕

BMA//BMA/MAA、5//2.5/5、分子量1500のブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。3リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。780gのテトラヒドロフラン（THF）および3.6gのp-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで

25

で、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロペンゾエート1.0モル溶液3.2mlが加えられた。開始剤の1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペン144.0g(0.62モル)が注入された。第1のフィード(フィードI)(アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロペンゾエート1.0モル溶液3.2ml)をスタートさせ、130分わたって加えられた。第2のフィード(フィードII)(n-ブチルメタクリレート220g(1.55モル)とトリメチルシリルメタクリレート490g(3.1モル))を0分でスタートさせ、40分わたって加えられた。フィードIIが終了(モノマーの99%以上が反応した)した後、30分経って、第3のフィード(フィードIII)(n-ブチルメタクリレート440g(3.1モル))をスタートさせ、30分わたって加えられた。

【0051】240分経って、乾燥メタノール216gが上記溶液に加えられ、蒸留が始められた。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質210gがフラスコから除かれた。蒸留は第2段階の間続けられ、沸点は76℃に上昇した。i-プロパノールが全量で900g加えられ、蒸留を全量で溶媒の1438gが除去されてしまうまで続けた。このようにしてBMA//BMA/MAA 5//2.5/5 ポリマーが57.7%固体で調整された。ブロックポリマーは、N,N-ジメチルアミノエタノール(手順A)および水酸化カルウム(手順B)を用いて製法1に記載したように中和された。

【0052】(製法5)  
EHMA//MMA/MAA、5//10/10のブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。12リットルフラスコにメカニカル攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備え付けた。325gのテトラヒドロフラン(THF)および7.9gの\*

26

\*p-キシルレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロペンゾエート1.0モル溶液4.0mlが加えられた。開始剤の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン195.1g(1.12モル)が注入された。第1のフィード(フィードI)[アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロペンゾエート1.0モル溶液4.0ml]をスタートさせ、150分わたって加えられた。第2のフィード(フィードII)(エチルヘキシルメタクリレート1079g(5.54モル))を0分でスタートさせ、30分わたって加えられた。フィードIIが終了(モノマーの99%以上が反応した)した後、40分経って、第3のフィード(フィードIII)[メチルメタクリレート1086g(10.9モル)とトリメチルシリルメタクリレート1774g(11.2モル)]をスタートさせ、30分わたって加えられた。

【0053】240分経って、乾燥メタノール675gが上記溶液に加えられ、蒸留が始められた。蒸留の第1段階の間に、55℃以下の沸点を有する物質1050.0gがフラスコから除かれた。蒸留は第2段階の間続けられ、沸点は76℃に上昇した。i-プロパノールが全量で4025g加えられ、蒸留を全量で溶媒の5035gが除去されてしまうまで続けた。このようにしてEHMA//MMA/MAA 5//10/10 ポリマーが4.8%固体で調整された。ブロックポリマーは、N,N'-ジメチルアミノエタノール(手順A)および水酸化カルウム(手順B)を用いて製法1に記載したように中和された。

【0054】(実施例1(黒))  
次の成分がビーカー中に磁気攪拌を行いつつ、順番に徐々に加えられた。

【表7】

成 分	量(重量部)
スペシャルブラック 4A、カーボン 黒色顔料(デグサ社、アレンダール、NJ)	40.0
製法2で得たポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	32.0
ジエチレングリコール	30.4
脱イオン水	97.6

【0055】攪拌は顔料の凝集塊やかたまりが見えなくなるまで10〜15分間続けられた。混合物はミニモーターミル100(アイガーマシナリー社、ペンゼンビル、IL60106)に加えられた。粉砕は4500rpmで行われた。5分後、約1mlのジメチルアミノエ

タノール(ペンワルト社、フィラデルフィア、PA19102)を用いてpH7.5〜8.5に調整された。粉砕は55分続けられ、その時点で粒子サイズはブルックヘブンB1-90パーチクルサイザー(ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、NY11

742)で測定すると167nmであった。分散液を真空下、3M 114A液体フィルターバッグ(3M社、セントポール、MN 55144)で濾過された。

〔0056〕上記の分散液160gを25%の中和したポリマー溶液の38.4部(上記)、脱イオン水91.5部およびジエチレングリコール30.1部を用いて希釈した。完成品の黒色インクは上記分散液の75部へ20%ジエチレングリコール75部を加え30分にわたって攪拌して製造された。

〔0057〕このインクは次のような物理的特性を有していた。

表面張力: 38.0 dynes/cm

\* 粘度: 4.3 cps

pH: 8.1

黒色インクは良好な熱安定性を有し、目視により判断して優れた印刷性を備えていて、これはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA、購入)においてきれて明確な黒色特性を示した(表18、19および20参照)。

〔0058〕〔実施例2〕

10 黒色ジェットインクは次の手順を用いて製造された。

〔表8〕

成 分	量(重量部)
ラーベン <sup>®</sup> 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアンケミカル社、 ジェームスバーグ、NJ 08831)	5
製法2で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	10
ジエチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

〔0059〕上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスされ、約2時間水平ミニミルで分散され、ついで60部の水と15部のジエチレングリコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

〔0060〕

粘度: 3.3 cps

表面張力: 50.8 dynes/cm

pH: 8.5

粒子サイズ: 110nm(107nm、温度(tem ※

※ p.)サイクリング後)

〔0061〕インクはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA)上できれいにしかも均一な密度で印刷された。-20℃(4時間)/70℃(4時間)での4サイクル後の分散安定性は非常に良好であった(3ナノメートル変化)。(表18、19および20参照)。

〔0062〕〔実施例3(黒色)〕

黒色のジェットインクは次の手順で製造された。

〔表9〕

成 分	量(重量部)
ラーベン <sup>®</sup> 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアンケミカル社、 ジェームスバーグ、NJ 08831)	5
製法1で得られたポリマー (手順Bで中和した25%溶液)	10
ジエチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

〔0063〕上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスされ、約2時間水平ミニミルで

分散され、ついで60部の水と15部のジエチレングリコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロ

29

30

ンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

〔0064〕

粘 度：3.2 cps

表面張力：45.5 dynes/cm

pH：8.9

粒子サイズ：107nm (106nm、温度サイクリング後)

＊〔0065〕このインクは優れた熱安定性を有し、ヒューレット・パカードデスクジェットプリンター（ヒューレット・パカード社、パロアルト、CA）上できれいにしかも均一な密度で印刷される。（表18、19および20参照）。

〔0066〕〔実施例4（黒色）〕

黒色のジェットインクは次の手順で製造された。

〔表10〕

成 分	量 (重量部)
スペシャルブラック 4A、カーボンブラック 顔料 (デグサ社、アレンダール NJ 07401)	5
製法3で得られたポリマー (手順Bで中和した2.5%溶液)	10
ジエチレングリコール	8.9
脱イオン水	4.1

〔0067〕上述の成分は実施例1に記載するようにピーカー中でブレックスされ、約2時間、水平ミニミルで分散され、ついで57.6部の水と14.4部のジエチレングリコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

〔0068〕

粘 度：3.8 cps

表面張力：45.1 dynes/cm

pH：7.7

粒子サイズ：165nm (162nm、温度サイクリング後)

〔0069〕このインクは優れた熱安定性を有し、ヒューレット・パカードデスクジェットプリンター（ヒューレット・パカード社、パロアルト、CA）上できれいにしかも均一な密度で印刷される。（表18、19および20参照）。

〔0070〕〔対照例1（ランダムポリマー）〕

※同一の化学組成と類似の分子量を有するランダムポリマーが対照例としてラジカル重合で製造された。メカニカル混合機、還流冷却器、窒素導入口、温度計および加熱マントルを備えた4つ口フラスコに2-ブロパノール166gと2-ブタノン82gが仕込まれ、還流するように加熱された。これにメチルメタクリレート1081g、メタクリル酸463gおよびn-ドデシルメルカプタン46gからなる溶液が180分にわたって加えられた。2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（VAZO52、デュボン社製造）93g、2-ブロパノール463gおよび2-ブタノン232gからなる第2フィード溶液は第1フィードと同時に、しかも210分かつて加えられた。添加が終了した後、混合は30分還流しながら続けられた。ポリマー溶液は真空乾燥で90%固体に濃縮された。

〔0071〕次に水性インクビヒクルは次のように製造された。

〔表11〕

成 分	量 (重量部)
ポリマー	25.7
脱イオン水	67.1
N,N-ジメチルエタノールアミン	7.2

〔0072〕ついで、分散液とインクは次のように製造された。 【表12】



成 分	量 (重量部)
ラーベン® 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアンケミカル社、 ジェイムスバーグ、NJ 08831)	5
対照例1で得られたポリマー (25.7%溶液)	10
ジエチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0073】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスされ、約2時間、水平ミニミルで分散され、ついで60部の水と15部のジエチレングリコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで濾過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0074】

粘度: 3.8 cps

表面張力: 48.9 dynes/cm

pH: 8.7

\* 粒子サイズ: 98 nm (103 nm, 所定時間、サイクル後)

【0075】このインクはブロックコポリマー分散液を用いる実施例において製造されたインクと比較して熱インクジェットプリンター上で不揃いで印刷された(表18、19および20参照)。

20 【0076】〔実施例5 (シアン色)〕

シアン色インクは次の手順を用いて製造された。

【表13】

成 分	量 (重量部)
ハウコフタル® ブルー G、IBT-583D (ハウバク社、ニューワーク、NJ)	30
製法2で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	60
ジエチレングリコール	51
脱イオン水	159

【0077】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスされ、ついでミニモーターミル100 (エイガーマシナリー社、ベンゼンビル、IL 606) 中で0.75 mmガラスビーズを用い4500 rpmのモータースピードで24分分散された。得られた10%の細かな顔料分散液は真空中、1ミクロンフィルタークロスで濾過された。仕上りの分散液は次の物理的特性を有する。

【0078】

粘度: 5.76 cps

表面張力: 46.9 dynes/cm

pH: 7.8

粒子サイズ: 121 nm

40 【0079】この分散液は印刷テストのためにジエチレングリコールと水の10/90ジエチレングリコール/水混合物中で2%インクに希釈された。印刷テストはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA) で行われた(表18、19および20参照)。

【0080】〔実施例6 (黄色)〕

黄色インクは次の手順を用いて製造された。

【表14】

成 分	量 (重量部)
サンブライト <sup>®</sup> イエロー 17、プレスケーキ (21.5%固体、サンケミカル社、シンシナチ、 OH 45232)	209
製法3で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	36
SMA <sup>®</sup> 1000樹脂、DWEAで加水分解 (20%溶液、サートマー社、ウエスト チェスター、PA 19382)	22.5
脱イオン水	32.2

〔0081〕上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレックスされ、4500rpmのモータースピードで0.75mmビーズを用いてミニモーターミル100中で90分、分散された。ついでその物質はさらに粒子のサイズを小さくするために7000~9000psi (493~634kg/cm<sup>2</sup>) の圧力下40分、マイクロ動化装置 (モデル 110F、マイクロフイディクス社、ニュートン、MA 02164) に通過させた。得られた細かい分散液を製法3に記載したように調製した30部の25%ポリマー溶液と95部の水で希釈し、ついで僅かの減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの10%分散液は次の物理的特性を有する。

〔0082〕

\*

成 分	量 (重量部)
サンファースト <sup>®</sup> マゼンタ 122、プレスケーキ (52.8%固体、サンケミカル社、シンシナチ、 OH 45232)	38
製法4で得られたポリマー (手順Aで中和された25%溶液)	40
ジエチレングリコール	34
脱イオン水	88

〔0085〕上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレックスされ、ついで4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いて24分ミニモーターミル100で分散された。得られた細かい顔料分散液は僅かな減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過された。仕上りの分散液は次の物理的特性を有している。

〔0086〕

粘 度: 6.53 cps  
表面張力: 41.1 dynes/cm

\* 粘 度: 6.25 cps  
表面張力: 49.8 dynes/cm  
pH : 8.92  
粒子サイズ: 2.05nm  
〔0083〕この分散液は印刷テストのためにジエチレングリコールと水での10/90ジエチレングリコール/水混合物中で2%インクに希釈した。印刷テストはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA) で行われた (表18、19および20参照)。  
〔0084〕〔実施例7 (マゼンタ色)〕  
マゼンタインクは次の手順を用いて製造された。  
〔表15〕

pH : 9.07  
粒子サイズ: 153nm  
〔0087〕この分散液は印刷テストのためにジエチレングリコールと水での10/90ジエチレングリコール/水混合物中で2%インクに希釈した。印刷テストはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA) で行われた (表18、19および20参照)。  
〔0088〕〔実施例8 (マゼンタ色)〕  
マゼンタインクは次の手順を用いて製造された。

【表16】

成 分	量 (重量部)
サンファースト <sup>®</sup> マゼンタ 122、プレスケーキ (52.8%固体、サンケミカル社、シンシナチ、 OE 45232)	38
製法5で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	40
ジエチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0089】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスし、ついで4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いて42分、ミニモーターミル100で分散させた。得られた10%の細かい顔料分散液を減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの分散液は次の物理的特性を有していた。

【0090】

粘 度：13.2 cps (30rpmで測定)

表面張力：45.8 dynes/cm

pH : 7.6

粒子サイズ：164nm

【0091】この分散液は印刷テストのためにジエチレ

キングリコールと水の混合物での10/90ジエチレングリコール/水混合物中で2%および4%インクになるように希釈した。印刷テストはインク小滴が感熱メカニズムで発生するヒューレットパッカードデスクジェットプリンター（ヒューレットパッカード社、バロアルト、CA）およびインク小滴が圧電変換器の振動で発生するゼロックス4020カラーインクジェットプリンター（ゼロックス社、フレモント、CA 94538）によって行われた（表18、19および20参照）。【0092】（実施例9（マゼンタ色））マゼンタインクは次の手順で製造された。

【表17】

成 分	量 (重量部)
サンファースト <sup>®</sup> マゼンタ 122、プレスケーキ (52.8%固体、サンケミカル社、シンシナチ、 OE 45232)	38
製法1で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	40
ジエチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0093】上述の成分は実施例1に記載されたようにビーカー中でプレミックスされ、ついで4500rpmのモータースピードで0.75mmガラスビーズを用いて24分ミニモーターミル100で分散された。得られた細かい10%顔料分散液は僅かの減圧下、1ミクロンのフィルタークロスで濾過された。仕上りの分散液は次の物理的特性を有していた。

【0094】

粘 度：27.4 cps (測定、12rpm)

表面張力：53.5 dynes/cm

pH : 8.89

40 粒子サイズ：158nm

【0095】この分散液は印刷テストのためにジエチレングリコールと水の混合物の10/90ジエチレングリコール/水混合物中に2%インクになるように希釈した。印刷テストはインク小滴が圧電変換器の振動によって発生するゼロックス<sup>®</sup> 4020カラーインクジェットプリンター（ゼロックス社、フレモント、CA 94538）で行われた（表18、19および20参照）。

【0096】

【表18】

## 〔分散安定性〕

サンプル	前 (nm)	後 (nm)
対照例1	98	103
実施例1	167	198
実施例2	110	107
実施例3	107	106
実施例4	165	162
実施例5	125	118
実施例6	205	211
実施例7	153	163
実施例8	164	148
実施例9	158	151

〔0097〕注：分散液を4回70℃（4時間）／－20℃（4時間）の温度サイクルに付した。粒子サイズはブルックヘブンBI-90パーチクルサイザー（ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、NY 11742）で測定された。

〔0098〕

〔表19〕

## 〔印刷性－実施例印刷性〕

対照例1	不良
実施例1	良好
実施例2	良好
実施例3	良好
実施例4	良好
実施例5	良好
実施例6	良好
実施例7	良好
実施例8	良好
実施例9	良好

〔0099〕（a）印刷性はヒューレットパッカードデスクジェット（ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA）および／またはゼロックス4020カラーインクジェットプリンター（ゼロックス社、フレモント、CA 94538）で種々のタイプの紙とフィルムを用い測定した。

（b）「不良」はしばしばのドット（点）なしと噴射によるむらのある印刷を意味する。「良好」は鮮明な縁と均一な高密度を有する非常に小さいドットを意味する。

（c）全てのサンプルは優れた耐光性と良好な耐水性および耐にじみ性を有していた。

〔0100〕

〔表20〕

## 〔外皮形成時間 (Crust Time) 〕

サンプル	短期 (a)	長期 (b)	相対温度/温度 (c)
対照例 1	60	70	54/23
実施例 1	60		71/22
実施例 2	60	90	54/23
実施例 3	60	90	54/23
実施例 4	60	80	54/23
実施例 5	70	180	30/26
実施例 6	120	300	30/26
実施例 7	60	300	30/26
実施例 8	60	180	30/26
実施例 9	90	300	26/25

【0101】(a) 最初の置き違えたドット。

(b) 第5回の置き違えたドット。

(c) 外皮形成時間は印刷カートリッジが印刷の前に排出(真空で排出)したりまたは吐出したりできないように改造したデスクジェットプリンターで測定した。

【0102】以下に本発明の要旨ならびに実施態様を要約して示す。

1) ABまたはBABブロックコポリマーであって:

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、そしてYはC(O)OR<sub>1</sub>、C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>またはCNであり、ここでR<sub>1</sub>は炭素原子1~20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そしてR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素または炭素原子1~9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、該Aセグメントは少なくとも約300の平均分子量を有しそして水に不溶であり;そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって:

(1) 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})(\text{Y}')$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素または $\text{CH}_3$ であり、Y'はC(O)OH、C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、C(O)OR<sub>4</sub>、NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>またはC(O)OR<sub>5</sub>であり、ここでR<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素または炭素原子の1~9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R<sub>4</sub>は炭素原子の1~5個を有するアルキルジラジカルであり、R<sub>5</sub>は炭素原子の1~20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである〕からのもの

のであるか;または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式 $\text{CH}_2=\text{C}$

(X)(Y)を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり;

該Bセグメントは少なくとも約300の平均分子量を有し、水に可溶であるが、但し、該Bセグメントは該ブロックコポリマーの約10~90重量%を構成するものである、ブロックコポリマーによって安定化された顔料の粒子と、水溶性のキャリア媒体からなることを特徴とする顔料入りインク。

2) 該ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリレ

ートからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホモポリマーまたはコポリマーである前項1記載の顔料入りインク。

【0103】3) 該ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーである前項2記載の顔料入りインク。

4) Aセグメントがメチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートのコポリマーである前項3記載の顔料入りインク。

5) 該ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、n-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチルアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホモポリマーまたはコポリマーである前項1または3記載の顔料入りインク。

6) 該ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのポリマーである前項1または3記載の顔料入りインク。

7) 該インクがほぼ0.1〜10%の顔料、0.1〜20%のブロックコポリマーおよび70〜99.8%の水性のキャリア媒体を含有する前項1記載の顔料入りインク。

8) 該インクがほぼ0.1〜5%の顔料、0.1〜5%のブロックコポリマーおよび90〜99.8%の水性のキャリア媒体を含有する前項7記載の顔料入りインク。

9) 該ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーであり、Bセグメントがメタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのポリマーである前項7記載の顔料入りインク。

10) Bセグメントが該ブロックコポリマーのほぼ25〜65重量%を構成している前項1または7記載の顔料入りインク。

【0104】11) Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレ

\*ートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

12) Aセグメントモノマーが2-エチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントが2-エチルヘキシルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

13) Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがn-ブチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

14) Aセグメントモノマーがエチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

15) Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

16) Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントはエチルヘキシルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

【0105】17) Aセグメントモノマーがブチルメタクリレートであり、Bセグメントがブチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

18) 水性のキャリア媒体が水と多価アルコールとの混合物である前項1記載の顔料入りインク。

19) 顔料粒子がほぼ0.0〜15ミクロンの大きさを有する前項1記載の顔料入りインク。

20) 表面張力がほぼ30〜70ダイン/センチの範囲にあり、粘度がほぼ1.0〜10.0cP.の範囲にある前項1記載の顔料入りインク。

21) Bセグメントに対する中和剤が有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属ヒドロキシおよびそれらの混合物である前項1記載の顔料入りインク。

22) Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

フロントページの続き

(72)発明者 ハワード・マトリック  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
07732, ハイランズ, トウインライツテ  
ラス 5ディール

(72)発明者 アーサー・チャールズ・シヨール  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19331,  
コンコードビル, ビー・オー・ボックス  
789

(72)発明者

ハリー・ジョゼフ・スピネツリ  
アメリカ合衆国デラウェア州19802. ウ  
イルミントン. ロックウツドウツズ. ピ  
ッグロックドライブ4604

(72)発明者

ミツチエル・エリーセ・シエバード  
アメリカ合衆国カリフォルニア州92029.  
エスコンデイト. フェリシタレイン1351

(56)参考文献

特開 平 2 - 103274 ( J P , A )  
特開 昭 56 - 147863 ( J P , A )